

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-297758
(P2001-297758A)

(43) 公開日 平成13年10月26日 (2001. 10. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 4/52		H 0 1 M 4/52	5 H 0 2 8
4/32		4/32	5 H 0 5 0
10/30		10/30	Z

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2000-110691 (P2000-110691)	(71) 出願人	000003821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成12年4月12日 (2000. 4. 12)	(71) 出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
		(72) 発明者	林 聖 静岡県湖西市境宿555番地 パナソニック E V エナジー株式会社内
		(74) 代理人	100096555 弁理士 池内 寛幸 (外5名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用正極活物質およびその製造方法ならびにそれを用いたアルカリ蓄電池

(57) 【要約】

【課題】 高温充電特性に優れた電池を形成できるアルカリ蓄電池用正極活物質およびその製造方法、ならびにそれを用いたアルカリ蓄電池を提供する。

【解決手段】 水酸化ニッケルを主成分とし複数の細孔を有する粒子と、細孔内に充填された導電性物質とを含み、導電性物質は、希土類および亜鉛から選ばれる少なくとも一つの元素とコバルト化合物とを含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸化ニッケルを主成分とし複数の細孔を有する粒子と、前記細孔内に充填された導電性物質とを含み、

前記導電性物質は、希土類および亜鉛から選ばれる少なくとも一つの元素とコバルト化合物とを含むアルカリ蓄電池用正極活物質。

【請求項2】 前記細孔は、平均半径が1 nm～8 nmである請求項1に記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。

【請求項3】 前記コバルト化合物は、 γ 型オキシ水酸化コバルトを含む請求項1または2に記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。

【請求項4】 前記希土類は、イットリウム、エルビウムおよびイッテリビウムから選ばれる少なくとも一つである請求項3に記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。

【請求項5】 前記水酸化ニッケルと前記コバルト化合物とを、100:A（ただし、 $2 \leq A \leq 20$ である）の重量比で含む請求項1ないし4のいずれかに記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。

【請求項6】 水酸化ニッケルを主成分とし複数の細孔を有する粒子を含むアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法であって、

希土類および亜鉛から選ばれる少なくとも一つの元素とコバルトとを含む水溶液に、前記粒子を加えて減圧下で攪拌することによって、前記元素とコバルトとを含む導電性物質を前記細孔に充填する工程を含むことを特徴とするアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【請求項7】 前記工程を経た前記粒子にアルカリ水溶液を加えて酸素雰囲気下で攪拌する第2の工程をさらに含む請求項6に記載のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【請求項8】 前記第2の工程は、加熱しながら攪拌を行う請求項7に記載のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【請求項9】 前記アルカリ水溶液が水酸化ナトリウム水溶液である請求項7または8に記載のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【請求項10】 前記細孔の平均半径が、1 nm～8 nmである請求項6ないし9のいずれかに記載のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【請求項11】 前記希土類は、イットリウム、エルビウムおよびイッテリビウムから選ばれる少なくとも一つである請求項6ないし9のいずれかに記載のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【請求項12】 正極と負極と電解液とを備えるアルカリ蓄電池であって、前記正極が、請求項1ないし5のいずれかに記載のアルカリ蓄電池用正極活物質を含むことを特徴とするアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルカリ蓄電池用正極活物質およびその製造方法、ならびにそれを用いたアルカリ蓄電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話やノート型パソコンなどの携帯情報端末機器の普及に伴い、小型軽量でエネルギー密度が高い二次電池が切望されている。さらに、機器の発熱による高温環境下で優れた特性を発揮する二次電池が求められている。また、電気自動車やハイブリッド車用の電源に用いるため、エネルギー密度が高く幅広い温度範囲で使用可能な二次電池の開発が進められている。

【0003】従来、アルカリ二次電池に用いられてきたペースト用ニッケル正極は、常温付近でのエネルギー密度が高いが、高温雰囲気下でのエネルギー密度が低下するという問題があった。この原因は、高温雰囲気における充電では、充電によって水酸化ニッケルがオキシ水酸化ニッケルに酸化される正規の反応の他に、正極での酸素発生反応（競争反応）が生じやすくなるためである。正極で酸素発生反応が生じると、水酸化ニッケルがオキシ水酸化ニッケルに十分に充電されず、水酸化ニッケルの利用率が低下することになる。一方、短時間に大電流を取り出すためには、基板の集電能力が高いシンター正極のような緻密な導電性ネットワークが必要となっている。

【0004】上記問題を解決するため、(1)正極中にイットリウム、インジウム、アンチモン、バリウムおよびベリリウムからなる化合物を含有させる方法（特開平4-248973号公報）や、(2)水酸化ニッケルの細孔内にオキシ水酸化コバルトや酸化コバルトを存在させる方法（特開平7-114920号公報）が報告されている。上記(1)の方法は、活物質であるニッケル酸化物の表面にイットリウムなどを含む化合物を吸着させることによって酸素発生時の過電圧を増大させ、高温雰囲気下の充電における競争反応（酸素発生反応）を抑制し、これによって高温雰囲気下においても正極利用率が高い電池を得ることを目的とする。また、上記(2)の方法は、水酸化ニッケル粉末の表面および細孔内を β 型オキシ水酸化コバルトで被覆することによって、正極活物質と集電体との導電性を高めて、正極利用率が高い電池を得ることを目的とする。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記(1)の方法は、正極ペースト中の添加剤の分布状態が不均一になったり、添加剤の溶解が不十分であったりしやすいため、十分な効果が得られず、顕在的な効果を得るためには多量の添加剤が必要であった。このため、上記(1)の方法では、電池の高容量化が困難であるという問題があった。

【0006】また、上記(2)の方法では、水酸化コバ

ルトをオキシ水酸化コバルトに酸化する際に、ペルオキシ二硫酸カリウムを含む酸性水溶液で処理して酸化するために、 β 型オキシ水酸化コバルトまでにしか変化せず、正極の導電性が十分でなかった。

【0007】上記問題を解決するため、本発明は、高温充電特性に優れた高容量のアルカリ蓄電池を形成できるアルカリ蓄電池用正極活物質およびその製造方法、ならびにそれを用いたアルカリ蓄電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明のアルカリ蓄電池用正極活物質は、水酸化ニッケルを主成分とし複数の細孔を有する粒子と、細孔内に充填された導電性物質とを含み、導電性物質は、希土類および亜鉛から選ばれる少なくとも一つの元素とコバルト化合物とを含む。上記アルカリ蓄電池用正極活物質（以下、正極活物質という場合がある）では、細孔に充填された希土類および亜鉛から選ばれる少なくとも一つの元素が酸素過電圧を増大させるため、高温雰囲気下での充電時に酸素発生反応が生じることを抑制できる。したがって、上記アルカリ蓄電池用正極活物質によれば、高温充電特性に優れたアルカリ蓄電池を製造できる。また、上記正極活物質によれば、良好な導電性ネットワークを形成できるため、正極利用率が高く高容量のアルカリ蓄電池を製造できる。

【0009】上記正極活物質では、細孔は、平均半径が1 nm～8 nmであることが好ましい。上記構成によれば、コバルト、亜鉛またはイットリウムなどを細孔の内部にまで充填することができ、かつ、活物質の密度を落とすことなく高密度が維持できる。

【0010】上記正極活物質では、コバルト化合物は、 γ 型オキシ水酸化コバルトを含むことが好ましい。 γ 型オキシ水酸化コバルトは導電性が高いため、上記構成によれば、正極利用率や出力特性などが特に高いアルカリ蓄電池を製造できる。

【0011】上記正極活物質では、希土類は、イットリウム、エルビウムおよびイッテリビウムから選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。上記構成によれば、酸素過電圧を増大させる作用が高くなるため、高温時の充電効率が向上する。

【0012】上記正極活物質では、水酸化ニッケルとコバルト化合物とを、100:A（ただし、 $2 \leq A \leq 20$ である）の重量比で含むことが好ましい。 $2 \leq A$ とすることによって、細孔内に十分にネットワークを張り巡らすことができ、かつ、充放電で導電性によって導電性が高いC o O O Hにすることができる。また、 $A \leq 20$ とすることによって、未反応のC o (O H)₂が残って導電性が低下することを防止できる。

【0013】また、本発明のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法は、水酸化ニッケルを主成分とし複数の細

孔を有する粒子を含むアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法であって、希土類および亜鉛から選ばれる少なくとも一つの元素とコバルトとを含む水溶液に、粒子を加えて減圧下で攪拌することによって、元素とコバルトとを含む導電性物質を細孔に充填する工程を含むことを特徴とする。上記製造方法によれば、本発明のアルカリ蓄電池用正極活物質を容易に製造できる。

【0014】上記製造方法では、工程を経た粒子にアルカリ水溶液を加えて酸素雰囲気下で攪拌する第2の工程をさらに含むことが好ましい。上記構成によれば、C o (O H)₂をC o O O Hに変化させることができる。

【0015】上記製造方法では、第2の工程は、加熱しながら攪拌を行うことが好ましい。上記構成によれば、 β 型のC o O O Hよりも γ 型のC o O O Hができやすくなる。

【0016】上記製造方法では、アルカリ水溶液が、水酸化ナトリウム水溶液であることが好ましい。上記構成によれば、 γ 型のC o O O Hが特にできやすくなる。

【0017】上記製造方法では、細孔の平均半径が、1 nm～8 nmであることが好ましい。上記構成によれば、コバルト、亜鉛またはイットリウムなどを細孔の内部にまで充填することができ、かつ、活物質の密度を落とすことなく高密度が維持できる。

【0018】上記製造方法では、希土類は、イットリウム、エルビウムおよびイッテリビウムから選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。上記構成によれば、酸素過電圧を増大させる作用が高くなるため、高温時の充電効率が向上する。

【0019】また、本発明のアルカリ蓄電池は、正極と負極と電解液とを備えるアルカリ蓄電池であって、正極が、上記本発明のアルカリ蓄電池用正極活物質を含むことを特徴とする。上記アルカリ蓄電池は、本発明のアルカリ蓄電池用正極活物質を含むため、高温充電特性および出力特性に優れ、高容量のアルカリ蓄電池が得られる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら一例を説明する。

【0021】（実施形態1）実施形態1では、本発明のアルカリ蓄電池用正極活物質について、一例を説明する。実施形態1のアルカリ蓄電池用正極活物質は、水酸化ニッケルを主成分とし複数の細孔を有する粒子（以下、水酸化ニッケル粒子という場合がある）と、細孔内に充填された導電性物質とを含み、導電性物質は、希土類および亜鉛から選ばれる少なくとも一つの元素とコバルト化合物とを含む。

【0022】上記水酸化ニッケル粒子の細孔は、平均半径が1 nm～8 nmであることが好ましい。また、上記水酸化ニッケル粒子は、水酸化ニッケルと他の元素との固溶体を含んでもよい。具体的には、たとえば、水酸化

ニッケルは、コバルトおよび亜鉛から選ばれる少なくとも1つの元素と固溶していてもよい。

【0023】上記導電性物質に含まれるコバルト化合物は、 γ 型オキシ水酸化コバルト(γ - $\text{Co}(\text{OH})_2$)を含むことが好ましく、 γ 型オキシ水酸化コバルトを主体として含むことが好ましい。ここで、 γ 型オキシ水酸化コバルトとは、擬似的(幾何学的)にはほぼ六方晶系で、より厳密には六方晶、斜方晶または単斜晶のいずれかの結晶系に属しており、層状構造を有するコバルト酸化物であって、少なくとも β - $\text{Co}(\text{OH})_2$ よりも格子が c 軸方向に伸長しており(具体的には0.55nm~0.70nm)、且つコバルトの価数が3.0よりも高次に達したものである。そして、詳細は不明であるが、この酸化物は、コバルトの価数が3.0よりも高次に達することなどが主原因となって結晶子のコバルト層に電子導電性が発現するため、 β 型オキシ水酸化コバルトよりも高い導電性を持つものと考えられる。このため、 γ 型オキシ水酸化コバルトを導電剤とするアルカリ蓄電池用正極では、導電性が向上する。なお、上記導電性物質は、 γ 型オキシ水酸化コバルトのほかに、 β 型オキシ水酸化コバルト、 α 型水酸化コバルトまたは β 型水酸化コバルトなどのコバルト化合物や、金属コバルトまたはコバルト固溶体を含んでもよい。

【0024】また、上記導電性物質は、希土類を、たとえば、金属、酸化物および水酸化物から選ばれる少なくとも1つの形態で含む。上記希土類としては、たとえば、イットリウム、エルビウムおよびイットリビウムから選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。

【0025】また、上記導電性物質は、上記亜鉛を、たとえば、金属、酸化物および水酸化物から選ばれる少なくとも1つの形態で含む。

【0026】さらに、上記導電性物質は、上記希土類元素と亜鉛とコバルト化合物とを含むことが好ましい。希土類元素と亜鉛とコバルト化合物とを含むことによって、特に高温充電特性に優れたアルカリ蓄電池を製造できる。

【0027】実施形態1のアルカリ蓄電池用正極活物質は、水酸化ニッケルとコバルト化合物とを、100:A(ただし、 $2 \leq A \leq 20$ である)の重量比で含むことが好ましい。

【0028】上記実施形態1のアルカリ蓄電池用正極活物質は、水酸化ニッケル粒子の細孔内に、希土類および亜鉛から選ばれる少なくとも1つの元素とコバルト化合物とを含む導電性物質を備えるため、実施形態3で説明するように、高温充電特性に優れ高容量なアルカリ蓄電池を製造できる。

【0029】(実施形態2)実施形態2では、本発明のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法について、一例を説明する。

【0030】実施形態2の製造方法について、製造工程

を図1に示す。実施形態2の製造方法では、まず、図1(a)に示すように、気密容器10内に、希土類および亜鉛から選ばれる少なくとも一つの元素とコバルトとを含む水溶液11を配置し、水酸化ニッケルを主成分とし複数の細孔(図示せず)を有する粒子12を加えて減圧下で攪拌することによって、上記希土類元素とコバルトとを含む導電性物質(図示せず)を粒子12の細孔に充填する(第1の工程)。

【0031】上記第1の工程では、攪拌時の気密容器10内の圧力が0.05MPa以下であることが好ましい。気密容器10は、真空ポンプで容易に減圧することができる。

【0032】上記水酸化ニッケルを主成分とする粒子12は、実施形態1で説明した水酸化ニッケル粒子と同様であるため、重複する説明は省略する。

【0033】上記希土類は、イットリウム、エルビウムおよびイットリビウムから選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。イットリウムとしては、たとえば、硫酸イットリウムや、水酸化イットリウム、硝酸イットリウムなどを用いることができ、この中でも硫酸イットリウムが好ましい。コバルトとしては、たとえば、硫酸コバルトや硝酸コバルト、酢酸コバルトなどを用いることができ、この中でも硫酸コバルトが好ましい。

【0034】なお、上記水溶液11は、コバルトと、亜鉛と、希土類元素とを含むことが特に好ましい。この場合、水溶液11に含まれるコバルト化合物の濃度は、0.4mol/l以上であることが好ましい。また、水溶液11に含まれる亜鉛化合物の濃度は、0.002mol/l以上であることが好ましい。また、水溶液11に含まれる希土類化合物の濃度は、0.006mol/l以上であることが好ましい。

【0035】その後、図1(b)に示すように、第1の工程を経た水酸化ニッケル粒子(粒子12a)に濃水酸化ナトリウム水溶液13を加えて酸素雰囲気下で攪拌する(第2の工程)。ここで、濃水酸化ナトリウム水溶液13は、pHが13~14であることが好ましい。なお、濃水酸化ナトリウム水溶液13の代わりに、他の濃アルカリ水溶液を用いることもできる。

【0036】上記第2の工程は、ヒータ14で加熱しながら攪拌を行うことが好ましい。具体的には、濃水酸化ナトリウム水溶液13を、80℃~110℃の温度に加熱することが好ましい。

【0037】上記実施形態2のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法によれば、実施形態1で説明したアルカリ蓄電池用正極活物質を容易に製造できる。

【0038】なお、上記実施形態2のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法は、アルカリ蓄電池の製造方法に適用できる。

【0039】(実施形態3)実施形態3では、本発明のアルカリ蓄電池について、一例を説明する。実施形態3

のアルカリ蓄電池20について、図2に一部分解斜視図を示す。

【0040】図2を参照して、実施形態3のアルカリ蓄電池20は、ケース21と、ケース21内に封入された正極22、負極23、電解液（図示せず）、および正極22と負極23との間に配置されたセパレータ24と、安全弁を備える封口板25とを備える。

【0041】ケース21は、たとえばスチール缶やD I缶からなり、負極端子を兼ねてもよい。

【0042】正極22は、活物質支持体と、活物質支持体に支持された正極活物質とを備える。活物質支持体は、集電体としても機能し、たとえば、発泡ニッケルなどの金属多孔体や、パンチングメタルなどを用いることができる。そして、実施形態3のアルカリ蓄電池は、正極活物質として、実施形態1で説明した本発明のアルカリ蓄電池用正極活物質を用いる。

【0043】負極23、電解液、セパレータ24および封口板25には、アルカリ蓄電池に一般的に用いられるものを使用できる。たとえば、負極23には、水素吸蔵合金や水酸化カドミウムなどを負極活物質として含む負極を用いることができる。また、電解液には、たとえば、KOHを溶質として含むアルカリ水溶液を用いることができる。また、セパレータ24には、たとえば、親水化処理をしたポリプロピレン不織布を用いることができる。

【0044】上記アルカリ蓄電池20は、実施例で説明するように、常法に従い製造できる。

【0045】上記実施形態3のアルカリ蓄電池では、実施形態1で説明したアルカリ蓄電池用正極活物質を用いている。実施形態1のアルカリ蓄電池用正極活物質では、水酸化ニッケル粒子の細孔内に、希土類および亜鉛から選ばれる少なくとも1つの元素とコバルトとを含む。このため、上記希土類または亜鉛が、酸素過電圧を上げるため、高温雰囲気下の充電における競争反応である酸素発生を抑制する。したがって、実施形態3のアルカリ蓄電池によれば、高温雰囲気下の充電特性に優れたアルカリ蓄電池が得られる。さらに、実施形態3のアルカリ蓄電池では、低電位で深い充電を行うことができるため、水酸化ニッケル粒子の細孔内に含まれるβ型オキシ水酸化コバルト（ $\beta\text{-Co(OH)}_2$ ）やコバルト化合物をγ型オキシ水酸化コバルト（ $\gamma\text{-Co(OH)}_2$ ）に変化させることが可能である。この反応については現在のところ明確でないが、現在の段階で予想される反応経路について、図3を参照しながら説明する。

【0046】正極に含まれる2価のコバルト酸化物は、主に、 $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ 、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$ および CoO の3種類であり、 $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ は③の化学変化によって、また、 CoO は図3中には示していないが、やはり化学変化を起こすことによってアルカリ電解液中で容易に $\beta\text{-Co(OH)}_2$ へと変化する。そし

て、この $\beta\text{-Co(OH)}_2$ は、初充電時に⑤の反応に従って酸化され、導電性を有する $\beta\text{-CoOOH}$ に変化する。ただし、一般に上記の $\beta\text{-Co(OH)}_2$ の結晶子は大きいので、大部分が固層反応的に進行する⑤の充電反応においては酸化（水酸化コバルトから電子およびプロトンを引き抜く反応）時の反応点が少なくなることとなり、結晶内部に導電性を有さない未反応の水酸化コバルトも残存する（なお、この残存量は、初充電時の充電電流の大きさや周囲温度、さらには電解液組成といった条件に依存すると考えられる。）。このように形成された $\beta\text{-CoOOH}$ を含むコバルト酸化物は、⑥の反応によって還元（放電）されうるが、通常の電池の充放電電位域ではこの還元反応は起こらない。よって、 $\beta\text{-CoOOH}$ を含むコバルト酸化物は、水酸化ニッケル粒子の充放電を円滑に進めるための導電ネットワークとして機能する。

【0047】一方、本発明のアルカリ蓄電池では、実施形態1で説明したアルカリ蓄電池用正極活物質を用いているため、深い充電反応が起こって $\beta\text{-Co(OH)}_2$ が④の経路で $\gamma\text{-CoOOH}$ にまで酸化（充電）される。そして、γ型オキシ水酸化コバルトは、β型オキシ水酸化コバルトと比較して導電性が高いため、正極の導電性が特に良好なアルカリ蓄電池が得られる。すなわち、実施形態3のアルカリ蓄電池によれば、正極利用率が高く、高率放電特性に優れたアルカリ蓄電池が得られる。また、実施形態3のアルカリ蓄電池では、正極の導電性ネットワークが略均一に形成されるため、高容量のアルカリ蓄電池が得られる。

【0048】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。

【0049】（実施例1）実施例1では、実施形態2の製造方法を用いて実施形態1のアルカリ蓄電池用正極活物質を製造した一例について説明する。

【0050】まず、密閉した反応槽（気密容器10）中に、硫酸コバルト、酸化亜鉛および硫酸イットリウムを含む水溶液を配置した。そして、この水溶液中に、水酸化ニッケル粉末（複数の水酸化ニッケル粒子からなる）を投入して減圧状態で攪拌した（第1の工程、図1（a）参照）。

【0051】次に、上記処理をした水酸化ニッケル粉末と水溶液とを分離し、水酸化ニッケル粉末と濃水酸化ナトリウム水溶液とを酸素雰囲気下で加熱しながら攪拌した（第2の工程、図1（b）参照）。

【0052】上記第1および第2の工程において、反応条件を変化させて様々な正極活物質を製造した。本発明の正極活物質であるサンプル1～8と、比較例とについて、水酸化ニッケル100gに対する製造条件を表1に示す。

【0053】

【表1】

	第1の工程					第2の工程			ICP発光分析の 測定結果 (wt%)		
	水溶液中の化合物濃度 (mol/l)			攪拌 時間 (h)	容器内 圧力 (MPa)	NaOH 濃度 (mol/l)	攪拌 時間 (h)	攪拌 温度 (℃)	Co	Zn	Y
	CoSO ₄	ZnO	Y ₂ (SO ₄) ₃								
比較例1	0.17	0	0	0.5	0.01	1.0	1	90	10.1	0.0	0.0
比較例2	0.17	0.01	0.03	0.5	0.1	1.0	1	90	5.2	2.5	2.0
サンプル1	0.17	0.01	0	0.5	0.01	1.0	1	90	10.2	5.1	0.0
サンプル2	0.17	0	0.03	0.5	0.01	1.0	1	90	10.2	0.0	5.0
サンプル3	0.17	0.01	0.03	5	0.1	0.2	1	90	9.8	4.8	5.1
サンプル4	0.17	0.01	0.03	0.5	0.05	1.0	1	90	7.3	3.4	3.5
サンプル5	0.17	0.01	0.03	0.5	0.01	0.1	1	90	10.6	4.7	4.8
サンプル6	0.17	0.01	0.03	0.5	0.01	1.0	0.5	90	10.0	5.1	4.9
サンプル7	0.17	0.01	0.03	0.5	0.01	1.0	1	50	9.9	5.0	4.7
サンプル8	0.17	0.01	0.03	0.5	0.01	1.0	1	90	9.8	4.9	4.8

【0054】さらに、サンプル1～8の正極活物質と、比較例の正極活物質とについて、Ni(OH)₂に対するCo、ZnおよびYの含有量(wt%)をICP発光分析法で測定した結果を表1に示す。

【0055】表1から明らかなように、上記工程によって、サンプル1～8では、水酸化ニッケル粒子にCo、ZnおよびYが含有されていることがわかった。

【0056】(実施例2) 実施例2では、実施例1で作製した正極活物質を用いて本発明のアルカリ蓄電池を作製した一例について説明する。

【0057】まず、正極(正極22)を作製した。具体的には、表1に示す条件で作製した正極活物質に水を加えて混練し、ペースト状にしたのち、支持体である発泡ニッケル多孔体(多孔度95%、面密度450g/cm²)に充填し、乾燥、加圧することによって正極シートを作製した。そして、正極シートを所定の寸法(厚さ0.5mm、幅35mm、長さ110mm)に切断することによって、1000mAhの理論容量を有する正極を作製した。

【0058】上記正極を用いてAAサイズのアルカリ蓄電池を作製した。具体的には、負極(負極23)には、水素吸蔵合金(MmNi_{3.6}Co_{0.7}Mn_{0.4}Al_{0.3}、Mm:ミッシュメタル)を使用した負極を用いた。セパレータ(セパレータ24)には、スルホン化したポリプロピレンセパレータを用いた。そして、上記セパレータを挟んで対向させた正極と負極とを渦巻き状に捲回し、負極端子を兼ねるケース(ケース21)に挿入した。その後、比重が1.3である水酸化カリウム水溶液中に水酸化リチウムを20g/l溶解したアルカリ電解液を2.0cm³注液したのち、安全弁を備える封口板(封口板25)によって、ケースを封口した。このとき、封口板は正極端子を兼ねており、封口板と正極活物質支持体(集電体)とを溶接した。

【0059】このように、実施例1で作製した正極を用いて種々の電池を作製し、それぞれの電池について放電容量を調べた。具体的には、(1)25℃、35℃、45℃および55℃の各温度雰囲気下で100mA(0.1C)の充電率で15時間充電を行い、(2)25℃の

温度雰囲気下で3時間放置し、(3)25℃の温度雰囲気下で0.2Cの放電率で電池電圧が1.0Vになるまで放電を行うサイクルを行った。2サイクル目の放電容量を表2に示す。

【0060】

【表2】

	放電容量(mAh)			
	25℃ 充電	35℃ 充電	45℃ 充電	55℃ 充電
比較例1	960	910	700	350
比較例2	900	850	810	760
サンプル1	956	910	790	460
サンプル2	945	915	810	500
サンプル3	950	900	855	810
サンプル4	945	900	850	805
サンプル5	955	905	855	815
サンプル6	950	895	850	805
サンプル7	945	895	845	800
サンプル8	960	910	865	815

【0061】表2の放電容量を、理論容量の1000mAhで除した値が正極活物質の利用率となる。表2から、第1の工程において、ZnO濃度を0.01mol/lとし、Y₂(SO₄)₃濃度を0.03mol/lとして作製したアルカリ蓄電池は、高温雰囲気下でも十分な充電が行われることが分かった。このように、上記アルカリ蓄電池によれば、幅広い温度範囲で高容量を示す電池が得られた。

【0062】また、同じ電池について、-20℃、0℃、および25℃の各温度雰囲気下で、SOC(State Of Charge)が50%のときのI-V特性を評価し、その傾きから内部抵抗を計算した。I-V特性の傾きは、SOCが50%になるように電池を充電したのち、100mA(0.1C)、200mA(0.2C)、500mA(0.5C)、1.0A(1.0C)、2.0A(2.0C)、3.0A(3.0C)、および5.0A(5.0C)で放電および充電し、放電開始および充電開始から10秒目の電圧を測定し、これを平均することによって求めた。なお、充電と放電との間には、10分間電池を放置し、放電は10秒間のみ行った。計算結果を表3に示す。

【0063】

【表3】

	内部抵抗(mΩ)		
	-20℃	0℃	25℃
比較例1	110.0	50.5	18.5
比較例2	125.0	60.5	20.5
サンプル1	115.0	51.5	18.0
サンプル2	112.5	52.0	18.0
サンプル3	100.0	40.5	15.5
サンプル4	95.5	40.0	16.0
サンプル5	98.5	41.0	15.5
サンプル6	100.5	40.5	15.5
サンプル7	95.5	40.0	16.0
サンプル8	90.5	40.0	15.0

【0064】表3から、第1の工程において、ZnO濃度を0.01mol/lとし、Y₂(SO₄)₃濃度を0.03mol/lとして作製したアルカリ蓄電池は、内部抵抗が低いことがわかった。

【0065】以上、本発明の実施の形態について例を挙げて説明したが、本発明は、上記実施の形態に限定されず本発明の技術的思想に基づき他の実施形態に適用することができる。

【0066】たとえば、図2に示したアルカリ蓄電池は、一例であり、本発明のアルカリ蓄電池用正極活物質を用いるものであれば、どのような構造であってもよい。

【0067】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のアルカリ

蓄電池用正極活物質によれば、高温充電特性および出力特性に優れ、正極利用率が高く高容量なアルカリ蓄電池を製造できる。

【0068】また、本発明のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法によれば、本発明のアルカリ蓄電池用正極活物質を容易に製造できる。

【0069】また、本発明のアルカリ蓄電池によれば、高温充電特性および出力特性に優れ、正極利用率が高く高容量なアルカリ蓄電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法について製造工程の一例を示す工程図である。

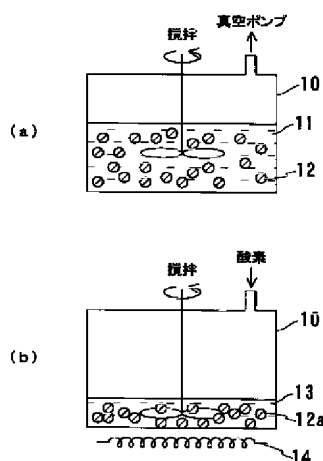
【図2】 本発明のアルカリ蓄電池について一例を示す一部分解斜視図である。

【図3】 本発明のアルカリ蓄電池についてコバルト酸化物の反応を示す図である。

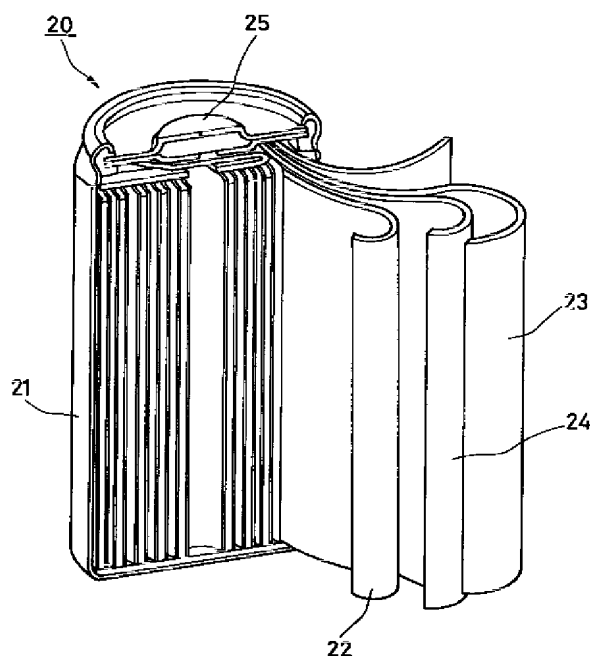
【符号の説明】

- 10 気密容器
- 11 水溶液
- 12 粒子（水酸化ニッケル粒子）
- 13 濃水酸化ナトリウム水溶液
- 20 アルカリ蓄電池
- 21 ケース
- 22 正極
- 23 負極
- 24 セパレータ

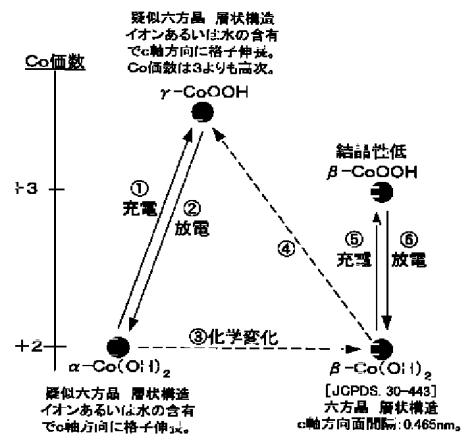
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 生駒 宗久
静岡県湖西市境宿555番地 パナソニック
E V エナジー株式会社内

Fターム(参考) 5H028 AA01 AA05 BB03 BB05 BB06
BB10 BB15 CC12 EE05 HH01
HH05
5H050 AA08 BA11 CA03 CB14 CB16
DA02 DA09 EA12 FA05 FA13
FA17 GA02 GA10 GA14 GA23
GA27 HA01 HA06